

## ⑫ 公表特許公報(A)

平3-504735

⑬ 公表 平成3年(1991)10月17日

⑭ Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	審査請求 未請求 予備審査請求 有	部門(区分) 3(3)
C 08 F 8/18	MGT	8016-4 J		
C 08 K 3/04	K J F	7167-4 J		
C 08 L 27/12	L C L	8416-4 J		
// C 08 F 214/18	M K K	7602-4 J		
234/02	M N W	7242-4 J		

(全 11 頁)

⑮ 発明の名称 含ふつ素重合体の安定化方法

⑯ 特 願 平1-506369

⑰ 出 願 平1(1989)5月25日

⑱ 翻訳文提出日 平2(1990)1月26日

⑲ 国際出願 PCT/US89/02203

⑳ 国際公開番号 WO89/11495

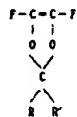
㉑ 国際公開日 平1(1989)11月30日

優先権主張 ㉒ 1988年5月27日 ㉓ 米国(U S) ㉔ 199,443

- ② 発 明 者 バックマスター、マーリン・ド アメリカ合衆国ウエストバージニア州26105 ビエンナ・バレイビ  
ワイト ユードライブ32
- ③ 出 願 人 イー・アイ・デュボン・デ・ニ アメリカ合衆国デラウェア州19898 ウィルミントン・マーケットス  
モアス・アンド・カンパニー トリート1007
- ④ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名
- ⑤ 指 定 国 A T(広域特許), B E(広域特許), C H(広域特許), D E(広域特許), F R(広域特許), G B(広域特許), I T  
(広域特許), J P, K P, L U(広域特許), N L(広域特許), S E(広域特許), U S

## 特許請求の範囲

1. テトラフルオロエチレン; クロロトリフルオロエチレン;  
 $R_1CF_2=CF_2$ 、ここで  $R_1$  は 1~5 炭素原子の第一フルオロアルキル基である;  $R_2OCF_2=CF_2$ 、ここで  $R_2$  は  $R_1$  又はエーテル酸素と 4~12 炭素原子を含有する第一フルオロアルキル基である; 及び式



式中で  $R$  及び  $R'$  は、それぞれ独立して、ふつ素又はトリフルオロメチルである、

のフルオロジオキソールから成るグループから選択した少なくとも二つの共重合体から成り且つ重合体鎖上に  $-COOH$  及び/又は  $-COF$  基を有する共重合体の熱及び加水分解安定性を改良するための方法にして、該共重合体を、約 160~400℃の温度において、200℃よりも高くない常圧における沸点を有する無水又は含水第二又は第三アミンの少なくとも触媒量と、 $-COOH$  基及び/又は  $-COF$  基を安定な  $-CF_2H$  基に転化させるために十分な時間にわたって接触させ、反応生成物から揮発性物質を除去し、且つ低下した  $-COOH$  及び/又は  $-COF$  基を有する共重合体を回収することを特徴とする該方法。

2. アミンとの接触を共重合体の軟化点よりも低い温度で行ない、アミンは 150℃未満の沸点と少なくとも 10 の pKa を有し、且つ実質的

にすべての  $-COOH$  及び/又は  $-COF$  基を  $-CF_2H$  基に転化させる、特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

3. 共重合体の接触を水性又は非水性の媒体のいずれか中で 25~150℃の温度で行ない、次いで共重合体を 160~400℃で加熱する、特許請求の範囲第 2 項記載の方法。

4. 水性分散液の形態にある共重合体を 25~100℃において該アミンによつて処理し、それによつて生じる分散液を凝固させ、水から分離したのち乾燥し、乾燥した重合体を少なくとも 95% の  $-COOH$  及び/又は  $-COF$  基を  $-CF_2H$  基に転化させるために十分な時間にわたつて約 160~400℃の温度で加熱する、特許請求の範囲第 2 項記載の方法。

5. 実質的にすべての  $-COOH$  及び/又は  $-COF$  基を  $-CF_2H$  基に転化させる、特許請求の範囲第 4 項記載の方法。

6. 水性分散液の形態にある共重合体を 25~100℃におけるアミンによる処理によつてゲル化し、水と混合しない液体の添加後の媒体によつてペレット化し、水と混合しない液体から分離したのち乾燥し、次いで約 160~400℃の温度において少なくとも 95% の  $-COOH$  及び/又は  $-COF$  基を  $-CF_2H$  基に転化させるために十分な時間にわたつて加熱する、特許請求の範囲第 2 項記載の方法。

7. 実質的にすべての  $-COOH$  及び/又は  $-COF$  基を  $-CF_2H$  基に転化させる、特許請求の範囲第 6 項記載の方法。

8. 共重合体は溶融加工することができ且つアミンの量は共重合体中に存在する  $-COOH$  及び/又は  $-COF$  基の換算に基づいて少なくとも化学量論的な量である、特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

9. 共重合体を水性の分散液又は非水性のスラリーから分離し、水性又は非水性のアミンによつて25〜100℃において処理し、次いで約160〜400℃の温度において少なくとも95%の-COOH及び/又は-COF基を-CF<sub>3</sub>H基に転化させるために十分な時間におわたつて加熱する、特許請求の範囲第2項記載の方法。

10. 約160〜400℃における加熱はオープン、管状反応器、及び連続乾燥器から成る部類から選択した装置中に行ない、且つ実質的にすべての-COOH及び/又は-COF基を-CF<sub>3</sub>H基に転化させる、特許請求の範囲第9項記載の方法。

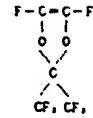
11. 共重合体を乾燥し、大きな表面：体積比を有する成形構造物に押し出し、水性又は非水性アミンと接触及び反応させ且つ約160℃から共重合体の軟化点の直下までの範囲内の温度において、少なくとも95%の-COOH及び/又は-COF基を-CF<sub>3</sub>H基に転化させるために十分な時間におわたつて加熱し、不活性ガスによつてバージして揮発性物質を除き且つ冷却する、特許請求の範囲第2項記載の方法。

12. 実質的にすべての-COOH基及び/又は-COF基を-CF<sub>3</sub>H基に転化させる、特許請求の範囲第11項記載の方法。

13. 共重合体はテトラフルオロエチレンとペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)の共重合体である、特許請求の範囲第1項記載の方法。

14. 共重合体はテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体である、特許請求の範囲第1項記載の方法。

15. 共重合体はテトラフルオロエチレンと

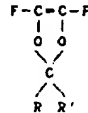


の共重合体である、特許請求の範囲第1項記載の方法。

16. 本質的に

(a) テトラフルオロエチレン；クロロトリフルオロエチレン；

$\text{R}(\text{CF}=\text{CF})_n$ 、ここでRは1〜5炭素原子の第一フルオロアルキル基である； $\text{R}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、ここでR<sub>2</sub>はR<sub>1</sub>又はエーテル酸素及び4〜12炭素原子を含有する第一フルオロアルキル基である；及び



式中でR及びR'は、それぞれ独立して、みづ又はトリフルオロメチルである、

のフルオロジオキソールから成るグループから選択した少なくとも二つの共単量体の共重合体；該重合体は-CF<sub>3</sub>H基を有し且つ-COF基及び-COOH基を実質的に含有していない；及び

(b) 組成物の重量に基づいて、1〜20重量パーセントの導電性カ

#### カーボンブラック

から成る組成物。

17. 共重合体は溶融加工することができる、特許請求の範囲第16項記載の組成物。

18. 共重合体はテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体である、特許請求の範囲第16項記載の組成物。

19. 共重合体はテトラフルオロエチレンとペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)の共重合体である、特許請求の範囲第16項記載の組成物。

20. カーボンブラックの量1〜6重量パーセントである、特許請求の範囲第16項記載の組成物。

#### 明 細 書

##### 含みつ素重合体の安定化方法

##### 関連特許への相互参照

本発明は1988年5月7日出願の特許願第07/199,443号の部分的継続である。

##### 発明の背景

##### 発明の分野

本発明は、ある種の含みつ素重合体、特に多くのハイテク応用において有用な含みつ素重合体の安定化のための方法に関する。

##### 背 景

多くの含みつ素重合体が公知である。それらは特に、たとえば、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロペン(HFP)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、ペルフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)、ペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)、及びペルフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)(PDD)のような、二つ以上の共単量体の種々の共重合体を包含する。

このような共重合体は溶融加工が可能であつて、それ故、高温で加工することができる。しかしながら、それらは、しばしば、高温加工の間に多少の劣化を受けて、たとえば、気泡を生じることがないというような、それらの望ましい性質の一部を失う。この劣化は、たとえばカルボキシル(-COOH)とフルオロカルボニル(-COF)のような、種々の不安定基の存在に起因するものと思われる。前者は高温にお

いて二酸化炭素を脱離し、一方、後者は、より熱的に安定であるけれども、しかしなお、水分の存在において加水分解する傾向があり、それは一般に完全には回避することができず、カルボキシル基に転化する。このような加水分解は、ふつ化水素酸の発生をもたらし、それは、多くの金属、ガラス及び石英を含む、工業的に重要な大部分の材料に対して腐食性である。

不安定な末端基の排除は、古くから、過みつ素した溶融加工可能なTFEの共重合体の技術の重要な部分となつてゐる。米国特許第3,085,083号は、好ましくは、たとえば安定な塩基のような、少なくとも7のpHを有する無機化合物の存在で、200~400℃の温度において、これらの重合体を“水によつて”処理し、末端基の少なくとも半分がジフルオロメチル基(-CF<sub>3</sub>H)の形態にある含みつ素重合体を回収するという方法を開示している。無機処理剤の使用を開示している。この特許中では、第二又は第三アミンを使用する本発明によつて達成される予想外の結果の示唆は存在しない。

バックマスタークの米国特許第4,675,380号は、酸塩及び水と相溶しない液体の存在における撹拌によつて凝固させ、次いで単純した溶融加工可能なTFEのふつ素化を開示している。不安定な末端基の総数が10<sup>4</sup>の炭素原子当たり80未満に低下した。

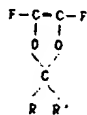
デュポンに対する米国特許第1,210,794号は、不安定な末端基の数を低下させるためのフルオロカーボン共重合体のふつ素化を開示している。この特許の方法は、本発明が関係する共重合体の一部を用いて行なうときに、不安定な末端基を除去するために少なくとも225℃のふつ素化温度を用いる必要がある。

ート(米国特許第3,908,570号)及び導電性フィラメント(158163725A及び175013957)を包含する。

しかしながら、導電性を達成するための含みつ素重合体へのカーボンブラックの添加には問題が存在する。一つの問題はカーボンブラックを添加するときに生じる混合物の有効粘着粘度の比較的大きく且つ急速な増大である。この大きく且つ急速な粘度の増大は、より困難で且つ時間を消費する加工をみづむく。有効粘着粘度にほとんど影響を与えないために十分な低い水準のカーボンブラックにおいては、導電性は通常は失なわれるか又は望ましい範囲よりも低くなる。望ましい導電性を維持しながら、粘着粘度を低下させ且つ/又はカーボンブラック濃度をより低い水準に低下させるための手段は、きわめて望ましい目標である。

#### 発明の要約

本発明は、テトラフルオロエチレン(TFE)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、R<sub>1</sub>が1~5炭素原子の第一フルオロアルキル基である場合のR<sub>1</sub>CF=CF<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>がR<sub>1</sub>又はエーテル基と4~12炭素原子を含有する第一フルオロアルキル基である場合のR<sub>2</sub>O-CF=CF<sub>2</sub>、及び下式



式中でR及びR'は、独立的に、ふつ素又はトリフルオロメチルである。

含みつ素重合体のふつ素化を用いて多量結合と不安定な末端基の濃度を低下させることができるけれども、実質的にはすべての-COF基を除去するための完全なふつ素化は、通常は200℃以上の高温を必要とする。しかしながら、重合体がふつ素化温度において軟化又は溶融を開始する場合には、このような方法は重合体粒子の凝集を生じさせ、それが、その後の取扱いと加工の困難をもたらす。

その上、高温ふつ素化は数度の腐食を生じさせるおそれがあり、且つふつ素は毒性であると共に強い酸化剤であるために、それを安全に取扱うことは困難である。ふつ素を用いることなく且つ好ましくは重合体をその融点以上に加熱することなしに、含みつ素重合体から-COOH及び-COF基を除去することが望ましい。

電気的な応用のための炭素及び黒鉛充填含みつ素重合体組成物は公知である。それらは主として、化学的に活性な及び/又は高温の環境に遭遇する場合に、他の導電性重合体に優先して用いられる。カーボンブラック及び/又は黒鉛を含有する導電性含みつ素重合体を使用する用途は、電液制御装置、たとえば、自己制御ヒーターケーブル(米国特許第4,318,881号、米国特許第4,624,990号及び米国特許第4,545,926号)、半導体チップ加工のための帯電防止層(J61027842A)、導電性コーティング組成物(米国特許第4,482,476号、米国特許第3,676,222号、ヨーロッパ特許第79589号)、電池電極構造物(米国特許第4,468,362号、米国特許第3,676,222号、ヨーロッパ特許第126511A号及び日本特許第7016669号)、熱及び電気伝導性コーティング(米国特許第4,157,327号)、テープ又はフィルムカセット用の帯電防止/摩擦シ

を有するフルオロジオキソールから成るグループから選択した少なくとも二つの共重合体から成り且つ重合体連鎖に-COOH及び/又は-COF基を有する共重合体の熱及び加水分解安定性を改良するための方法を提供するが、該方法は、該共重合体を、約180~400℃の温度において、少なくとも触媒量、好ましくは共重合体中に存在する-COOH及び/又は-COF基の濃度に基づいた化学量論的な量の、常圧で200℃以下、好ましくは150℃未満の沸点を有する、無水又は含水第二又は第三アミンと、-COOH基及び/又は-COF基を安定な-CF<sub>3</sub>H基に転化させるために十分な時間にわたつて接触させ、反応生成物から揮発性物質を除き、且つ低下した-COOH及び/又は-COF基の数を有する共重合体を回収することから成つてゐる。

最適な条件下に本発明の方法を遂行するときは、生成物共重合体は実質的に-COOH及び-COF基を含有していない。

さらに本発明は-CF<sub>3</sub>H基含有共重合体及び導電性カーボンブラックから成る導電性組成物を包含する。

#### 本発明の詳細な説明

本発明の方法の遂行において興味がある上記のふつ素化共重合体は、主として結晶性の、主として無定形又は完全に無定形のものとなることができる。主として結晶性の重合体の粒子を、その融点よりも高い温度に加熱するときは、それらは相互に粘着し、それは本発明の方法に対して望ましくない。無定形又は主として無定形の重合体の粒子を、そのガラス転移点よりも高く加熱するときは、それらは相互に粘着する。本発明の目的に対しては、軟化温度は重合体の粒子が相互に粘着するときの温度と定義する。重合体粒子が相互に粘着しないことが望ましいから、

加工温度は軟化温度を超えるべきではない。

本発明の方法において使用する好適共重合体は溶融加工が可能である。本発明の説明及び特許請求の範囲の目的に対しては、“溶融加工可能”という用語は、重合体を、たとえば射出成形又は射出成形装置のような溶融加工装置中で、たとえば被覆電線又は成形物のような、成形製品に加工することができるということを意味する。

好適な  $R_1CF=CF$ 、共重合体中で、 $R_1$  はペルフルオロアルキル基、特に  $CF_3$ 、である。好適な  $R_2OCF=CF$ 、共重合体中で、 $R_2$  はペルフルオロアルキル基、特に  $-CF_2CF_2CF_2-$ 、又は酸素含有ペルフルオロアルキル基である。

本発明の方法によつて安定化させるべき出発共重合体は  $-COF$  及び／又は  $-COOH$  基を有しているが、後者は  $-COP$  基よりも除去が容易である。以下に“反応性の基”とも記す  $-COF$  基及び  $-COOH$  基は、重合体連鎖の末端に存在することができ、あるいは、それらは、重合体連鎖上に、たとえば、主鎖すなわち重合体骨格鎖に附着、“側鎖”とも呼ばれる、ペンダント鎖上に、内部的に位置していてもよい。

反応性の基の化学的解釈によつて変換することを要するものではないけれども、室温以上における第二又は第三アミンの  $-COF$  又は  $-COOH$  基の反応はアミン塩の生成をもたらすものと思われ、それは  $160 \sim 400^\circ\text{C}$  における脱カルボキシル基によつて容易に  $-CF_3H$  基に転化する。第二又は第三アミンと共に水が存在することは、水性の条件が  $-COF$  基の  $-COOH$  基への転化による塩の生成を促進することによつて、好適である。

本発明の方法に従つて安定化させるべき出発共重合体を形成するため

実質的に一定なフリーラジカルの濃度を得るための一方法は、レッドツクス成分を混合するとともに迅速にフリーラジカルを生じる、レッドツクス開始剤を用いることである。フリーラジカルの実質的に一定の濃度を達成するための別の方法は、開始剤の半減期が短かい温度で重合させながら、連続的に開始剤を添加することである。

反応器に仕込む共重合体の初期の比率は、望ましい共重合体含量を有する共重合体を与えるように選ぶ。この初期比率は、各単量体の反応性から計算することができる。

半バッチ方式においては、重合が進行するにつれて、実質的に一定の反応環境を保持するために、追加の共重合体を添加する。このような添加は、連続的に、又は断続的なバッチ添加で、行なうことができる。

共重合体と開始剤の添加は、重合が少なくとも  $80\%$  完了するまで、好ましくは少なくとも  $80\%$  完了するまで、理想的には完全に完了するまで、継続すべきである。共重合体の添加を、重合が約  $80\%$  完了するまで続けるときは、それ以上の重合は存在する共重合体の比率を大きくは炭化させない。この分野の専門家であれば、一定の組成を有する共重合体を取得するように、添加の条件と速度を調節することが可能である。

重合圧力は限定的ではなく、主として、温度、生成物中で望ましい比較的低下反応性の共重合体の量、及び所望する重合の速度によつて決定される。

水系中で共重合体の共重合体は、共重合中よりも微しく慢性的な反応により分散度を鈍化させることによつて、単離することができる。凝固剤は、カワチラに対する米国特許第4,451,616号及びクールスラに対する米国特許第4,358,296号中に一般的に記されているよ

うの適当な単量体の共重合は一般的に公知の方法で行なわれる。開始剤は非テロゲン性でなければならないが、それは望ましい水準以下への共重合体の分子量の低下を生じさせないことを要する。たとえば過硫酸アンモニウム/ $SO_2$ 、 $BrO_3^-/SO_2$ 、及び  $HOC1/SO_2$  のようなレッドツクス開始剤は、両成分が反応するときフリーラジカルの発生が生じるから、任意の便宜的な温度で使用することができる。

たとえば過硫酸アンモニウム又は過硫酸カリウムのような過硫酸塩；たとえば、ジスチルベロキシドのような、ベロキシド；及び過硫酸塩とベロキシドの混合物をも開始剤として使用することができる。非水性の系の共重合の場合には、有機溶剤中に可溶な開始剤を用いることができる。

各開始剤は、その分解が便宜の速度でフリーラジカルの生成をもたらすような温度で、使用する。このような温度はこの技術分野で公知である。

反応媒体が水であるときは、重合中に共重合体を分散状態に保つために非テロゲン性の分散剤を使用することが望ましい。適当な分散剤はこの分野で公知である。典型的なものとしては、ペルフルオロオクタン酸とペルフルオロノナン酸のアンモニウム塩が含まれる。開始剤と分散剤の選択は、上記の点以外では、特に問題はない。

特に半バッチ方式においては、均一な共重合体を取得するためには、フリーラジカルの実質的に一定の濃度及び存在する単量体の実質的に一定の比が、実質的に一定の組成を有する共重合体を製造するために望ましい。一定の組成を取得するためのもう一つの方法は、特に比較的大きな規模で操作する場合に、連続重合法を使用することである。

うにして用いることができる。あるいは、バッチマスターラに対する米国特許第4,675,380号中で用いられた凝固方法を用いて、たとえば粒子又は小ベレットのような、小さな粒状の形態にある、水で懸濁していない共重合体を与えることもできる。

通常は、ゲル化した共重合体分散液に対して水と混合しない液体を添加するときには、水と混合しない液体の量は、乾燥重量基準の共重合体1部当りに0.25〜3部とする。水と混合しない液体は  $25^\circ\text{C}$  において35ダイン/cm以下の表面張力を有していることが好ましく、且つ  $30 \sim 150^\circ\text{C}$  の範囲の標準沸点を有していなければならない。非混合性液体の典型的な例は、たとえばヘキサン、ヘプタン、ガソリン及び灯油のような脂肪族炭化水素又はそれらの混合物；たとえばベンゼン、トルエン及びキシレンのような芳香族炭化水素；たとえば四塩化炭素、モノクロロベンゼン、トリクロロトリフルオロエタン、ジフルオロエタノールエタン及びクロロトリフルオロエタンの液状オリゴマーのような、ハロゲン化炭化水素を包含する。上記の中の一つの有機液体と共に慢性的な結果としての共重合体粒子の生成後に、熱及び／又は減圧の付与によつて有機液体を除く。この段階において、共重合体粒子は本質的にもはや水溶性ではない。粒径は、ある程度は使用する特定の有機液体及びその重量の共重合体の重量に対する比に依存する。

ゲル化剤を使用する場合には、たとえば硝酸のような通常の強酸ゲル化剤の代りに、ゲル化剤として第二又は第三アミンを使用することができる。アミンは効果的なゲル化剤であつて、前記の仮定に従つて、カルボン酸末端基のアミン塩が生成するという利点を提供する。次いで本発明に従つて重合体を少なくとも約  $160^\circ\text{C}$  の温度で十分な時間にわたつ

て加熱し且つ乾燥するときは、アミン塩は脱カルボキシル化して、安定なヒドリド基、 $-CF_2H$ を有する共重合体を考えるものと思われる。

非水系の重合を一定環境において行なつて、一定組成を有する共重合体を考えることもできる。非水媒体中で製造したある種の共重合体は $-COF$ 末端基を含有し、且つそれらもまた、さらに以下に記すように、本発明の方法によつて安定化することができる。

非水系重合によつて製造した、たとえば $TFE/CF_2$ 、 $-CF_2OCF_2CF_2CF_2$ 共重合体のような、含みつ共重合体は、パフマスターに対する米国特許第4,714,756号中に記すように粒子として単離することができる、あるいは重合希釈剤の蒸発によつて粉末として単離することができる。米国特許第4,714,756号の方法において水と共に第二又は第三アミンを添加するときは、 $-COF$ 及び $-COOH$ 基はアミンのカルボン酸塩に転化し、それは乾燥の間に、又は別個の段階において、少なくとも $160^\circ C$ に加熱することによつて、安定な $-CF_2H$ に分解させることができ、それは本発明の方法を構成する。重合体を押出してペレット状とするときは、アミンカルボン酸塩の脱カルボキシル化を押し出し工程中に生じさせることができる。

以下の説明は本発明の方法に関するものであり且つ共重合体安定化とみなすことができる。

本発明の方法を施すべき共重合体を製造するために水系の重合を用いるときは、たとえば、第二又は第三アミン、又は炭酸、あるいはある種の他の電解質の添加によつて水性の分散液を凝固又は場合によつてはゲル化させ、且つ通常の攪拌と共に水と混合しない液体をゲルに対して添加することができる。ゲルは水及び水で潤滑していない共重合体粒

子との分離した相に崩壊する。

引続く $-CF_2H$ 基への転化を容易にするための $-COOH$ 及び $-COF$ 基を有する共重合体の第二又は第三アミンとの主反応は、伊過し且つ乾燥した共重合体に対して、又は重合段階において得た共重合体-水混合物に対して直接に、のいずれかで行なうことができる。適当なアミンは、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、トリエチルアミン、ピペリジン、モルホリン、ドデシルジメチルアミン及びベンジルジメチルアミンを包含するが、これらに限定されることはない。これらの有機アミンの全部が、凝固の間のそれらの早期の損失を防ぐために適当な水溶性と適切な沸点を有している。アミンの低い分子量と高い水溶性は、重合体とのそれらの反応の速度（又は重合体中へのそれらの拡散速度）を増大させる。反応の速度は温度の上昇によつても増大するが、それは無定形重合体に対する $T_g$ を越えないことが好ましい。

たとえば、 $25 \sim 150^\circ C$ 、好ましくは $75 \sim 150^\circ C$ における、アミンとの反応の完了後に、共重合体粒子を水相から分離し、場合によつては洗淨して過剰のアミンを除き、且つ、たとえば約 $160 \sim 400^\circ C$ の温度で、しかし共重合体の軟化点よりも低い温度で、好ましくは減圧において且つたとえば真空のような不活性ガスのバージと共に、乾燥する。この乾燥中に除去される揮発物の中には水、アミン、 $CO_2$ 及び恐らくは $HF$ がある。PDD共重合体の場合には、PDD共重合体の分解によつて毒性のヘキサフルオロアセトンとペルフルオロイソブチレンが生成するおそれがあるので、除去ガスの取扱いには注意を要する。

別法として、アミンとの反応は、共重合体の凝固と乾燥後に別個の段階で行なうことができる。その場合には、約 $75 \sim 150^\circ C$ において、

圧縮した共重合体フィルムのアリーニ交換赤外分光分析装置において $1780 \sim 1885 cm^{-1}$ の範囲に吸収が認められなくなるまで、行なうことが好ましい。塩基の量は、 $-COF$ 及び $-COOH$ 基の量に基づいて、少なくとも化学量論的な量でなければならないが、それよりも多い量が一般好都合である。反応速度は塩基の過剰によつて増大する。この過剰量に対する臨界的な上限は存在しない。

アミンとの反応後に、たとえば、伊過、遠心分離又はアミンの蒸発のような、便宜の手段によつて共重合体をアミンから分離し、且つ $160 \sim 400^\circ C$ において加熱してアミン塩を $-CF_2H$ 基に転化する。この加熱を行なう温度は限定的ではない。たとえば、オーブン、管状反応器、連続乾燥器又は溶融押出機中で行なうことができる。

別法として、未処理の共重合体をフィルム又は小さな立方体又はペレット、あるいは大きな表面/体積比を有するその他の任意の形態へと溶融加工し、次いで $160 \sim 400^\circ C$ の気相において、しかし、好ましくは共重合体の軟化温度よりも高くない温度で、好ましくは真空した、アミンによつて処理する。次いで生成物を、好ましくは不活性ガスのバージによつて、乾燥する。この別法は、処理剤を重合体中に拡散させなければならない且つ反応生成物を拡散析出させなければならないから、比較的長時間又は高温を必要とする。

もう一つの別法は、乾燥又は既つた未処理の共重合体粉末を管中に入れ、それを $160 \sim 400^\circ C$ の範囲の、好ましくは共重合体の軟化温度よりも高くない温度で加熱し、且つ既つた第二又は第三アミンを、重合体のベッド上に、 $-COOH$ 及び/又は $-COF$ 基が $-CF_2H$ 基に転化するまで通じるという方法である。次いで生成物を、その場で、又

は乾燥器中で、バージ及び乾燥する。塩の生成と塩の分解は単一工程で生じる。

本発明の方法においてアンモニウム又は第一アミンを使用する試みを行なう場合には、 $-COF$ 基を含有する出発共重合体は部分的に、又は主として、望ましくないアミド基を含有する共重合体に転化する。出発共重合体が $-COOH$ 基を含有している場合には、アンモニウム又はアミン塩が生じるが、それをさらに少なくとも $160^\circ C$ に加熱するときは、アミドとカルボン酸基の混合物が生じる。それ故、アンモニウム及び第一アミンは本発明における使用に対して適当ではない。

第二又は第三アミンを用いるときは、実質的にすべての $-COOH$ 及び $-COF$ 基がアミンのカルボン酸塩に転化し、それを約 $160 \sim 400^\circ C$ に加熱するとヒドリド基（ $-CF_2H$ ）を有する。アミンは少なくとも $10$ の $pK_a$ を有する、強塩基であることが好ましい。たとえばピリジンのような弱塩基を用いるときは、アミンカルボン酸塩は分解するが、 $-COOH$ 基にもどるにすぎない。中間的な強度のアミンにおいては、多少の脱カルボキシル化が生じ且つ多少の $-COOH$ 基が再生する。第二及び第三アミンを、局限された雰囲気中で、たとえば、密閉した系中で又は過剰のアミンの一定流動下に、必要とする温度において十分な時間にわたつて、過剰に使用するとき、第二及び第三アミンは $-COOH$ 及び $-COF$ 基の完全な除去をもたらす。

アミンカルボン酸塩の分解に要する時間は、第1表中に示すように、温度に対して高度に依存する。表中では、 $-COOH$ 基を有する $TFE/HFP$ 共重合体を低温でジエチルアミンで処理して塩を生成させ、次いでそれを選択した温度で加熱して分解する。

表1 表

加熱温度(℃)	80%分解に要する時間
150	過大
180	120分
195	40分
210	10分

本発明の方法に従って製造した安定化共重合体は着色していることがある。一部の用途に対して完全に無色の重合体製品を有することが重要である場合には、軟化温度よりも低い温度における乾燥重合体のよつ黒化によつて色を除くことができる。よつ黒化の条件は従来の技術において開示されているものを用いることができる。

しかしながら、ある種の用途に対しては、色は重要ではない。たとえば、本発明の安定な共重合体生成物を導電性カーボンブラックと混合することにより導電性の、熱的且つ加水分解的に安定な組成物を製造することができる。実際に、このような組成物は、反応性の基を $-CF_2H$ に転化させる前の出発重合体から成る対照組成物よりも、著しく良好な高い導電性と低い融解粘度を有している。

従来、この高導電性と低融解粘度の組合わせを取得するための唯一の公知の方法は、 $-CF_2H$ 基を与えるための共重合体の完全なよつ黒化であった。この基は $-CF_2H$ 基と同様に安定である。この分野の専門家には、本発明の方法は、その簡便性の点で有利であることは明白であろう。たとえば、本発明の方法において使用するアミンは液体であり、比較的簡単に且つ安全に取扱うことができる。

抵抗測定のための回路を完成する。

ノルトフロー値(MFN)は、 $372^\circ \pm 1^\circ$ において、5000gの全質量のピストンと重りを用いた場合の、5分の滞留時間後の融解粘度計からの融解物流速に基づいている。オリフィスは、直径0.0825インチ $\pm$ 0.0024インチ(0.21 $\pm$ 0.005cm)、ランド長さ0.315インチ $\pm$ 0.005インチ(0.8 $\pm$ 0.013cm)である。約5gの重合体の仕込みを適切なオリフィスを有する粘度計の開口中に急速に仕込み、試料を非負荷のピストンで押し固める。最初の仕込みの4.5分(270秒)後に、ピストン上に重りを置く。正確に5分(300秒)後に押出物を切つて捨てる。6分(300秒)後に押出物を切つて重さを計る。測定した押出物の重さに10を掛け、10分当りの計算重量をノルトフロー値として記録する。

共重合体の反応性の基の分析は、加熱した熱盤を用いて適当な温度で成形した薄い(0.25 $\sim$ 0.3mm)フィルムについて行なつた。フィルムをニコレ5DX型フーリエ変換赤外分光計によつて測定する。使用するすべての操作の設定は、変換を行なう前に集めた測定数(不履行モードにおける10測定に対して40測定を行なう)を除けば、ニコレコントロールソフトウェアにおいて不履行設定として与えられているものであつた。

同様に、分析すべき反応性の基を全く有していないことがわかつていても対照材料のフィルムを成形して測定した。ソフトウェアの相互排除モードを用いて対照吸光度スペクトルを試料吸光度から差し引く。この相互差し引きにおいては、試料と対照の間の厚さの差に対する補償のために、4.25マイクロメートル(2353 $cm^{-1}$ )における $-CF_2$ 上書きバンド

この場合に導電性を与えるために有用な導電性カーボンブラックは公知の材料である。それらは米国特許第4,824,990号中に、及び「導電性熱可塑性複合体」、ラバーワールド、1955年11月、30頁以降中に記されている。粉末状態にあるカーボンブラックは共重合体と併用混合することができる。添加するカーボンブラックの量は一般に混合物の約1 $\sim$ 20重量%、好ましくは1 $\sim$ 10重量%、もつとも好ましくは1 $\sim$ 6重量%である。この量は混合物の良好な導電性を提供するために十分であり且つ融解粘度を過度に増大させることがない。

#### 試験方法

直読電気固有抵抗は、ヒューレットパッカード300型計算機によつて制御し且つモニターしたケースレイ617型のプロダクトした電位計を用いて測定した。抵抗は電位計により測定し、下式により固有抵抗を計算することができる：

$$Rho = R(A/L)$$

上式中で、Rhoはオーム-cm単位での固有抵抗、Rはオーム単位での抵抗、Aは $cm^2$ 単位での試料断面積、Lはcm単位での試料上の電極間の距離である。試料は公称15 $\times$ 1.3 $\times$ 0.3cmの帯状に切断した圧縮成形板である。

試料上の電極は、幅約0.5cm、試料の長さの方向に沿つて数cmの間隔の帯状に塗つた銀塗料(マイクロサーキット社からのSC20)を用いて形成させた。次いでフェノール樹脂板に取り付け、水平に作用するトルクランプのような適当なクランプを、銀塗料した末端上で、試料に対してびつたり調節する。電位計の導線をトルククランプに接続して、

を用いる。5.13 $\sim$ 5.88マイクロメートル(波数1850 $\sim$ 1700 $cm^{-1}$ )と2.7 $\sim$ 3.45マイクロメートル(波数3700 $\sim$ 2900 $cm^{-1}$ )の二つの領域における差スペクトルは反応性基による吸光度を現す。

100万炭素原子当りの反応性基の数の計算を可能とするための校正係数(CF)はモデル化合物の吸光度から求めた。下記第2表は下式による反応性基の決定のための被数と校正係数を表す：

$$\text{反応性基}/10^6 \text{炭素原子} = \text{吸光度} \times CF / \text{フィルム厚さ, ミル}$$

表2 表

反応性基	波数( $cm^{-1}$ )	校正係数(CF)
-COF	1883	17,000
-CO <sub>2</sub> H	3555	20,000
-CF <sub>2</sub> H	3008	870,000
-CONH <sub>2</sub>	3440	37,000

TFE/PPVE重合体中の-COF及び-COOH基に対する分析の感度は2 $\sim$ 3基/10<sup>6</sup>炭素原子である。これは、ゼロ基/10<sup>6</sup>炭素原子という測定値は、10<sup>6</sup>炭素原子当りに3よりも多くの基が存在していないことを示している。

TFE/PDD共重合体中の反応性基の濃度はフーリエ変換赤外分光分析(FTIR)によつて測定した。測定のための共重合体試料は、共重合体のTgよりも約100 $^\circ$ C高い温度において厚さ5 $\sim$ 255マイクロメートルのフィルムを圧縮成形することによつて調製した。成形したフィルムをパーキンエルマー1750型又はニコレ5DX型FTIR分光計に取り付けて、4000 $\sim$ 450 $cm^{-1}$ の間で、2 $cm^{-1}$ の分解能で、

## 特表平3-504735(7)

歩数回定室として定室した。取得したスペクトルを、吸光度モードで拡大した横軸を用いてプロットした。1929 cm<sup>-1</sup>におけるバンドを内部厚さバンドとして用いた。このバンドに対する吸光度は、約1980 cm<sup>-1</sup>と1890 cm<sup>-1</sup>の間に引いたベースラインを用いて測定した。酸ふつ化合物は、1883 ± 2 cm<sup>-1</sup>における吸光度から、このバンドに対しては約1890 cm<sup>-1</sup>と1858 cm<sup>-1</sup>の間に引いたベースラインを用いて、定室した。1883 cm<sup>-1</sup>の吸光度の1929 cm<sup>-1</sup>における吸光度に対する比を“酸ふつ化合物指数”(AFI)として定室した:

$AFI = A_{1883} / A_{1929}$ 、ここで  $A_{1883}$  = 1883 cm<sup>-1</sup>における吸光度及び  $A_{1929}$  = 1929 cm<sup>-1</sup>における吸光度。

1883 cm<sup>-1</sup>における酸ふつ化合物バンドは、モデル化合物としてペルフルオロ(2,2-ジメチル-4-フルオロホルミル-1,3-ジオキサラン)を用いて校正した。1 kgのペルフルオロ(1-ブチルテトラヒドロフラン中の10~250ミリ当量の酸ふつ化合物の範囲での既知濃度を有する5溶液を調製して、パーキン-エルマー1750 FTIR分光計により1887 cm<sup>-1</sup>における酸ふつ化合物バンドを用いて吸光度を測定した。1929 cm<sup>-1</sup>における厚さバンドは51~510マイクロメートルの厚さを有する共重合体試料に対してフィルム厚さの関数として吸光度を測定することによって校正した。このような校正から  $C = 1.23 \times AFI$  であることが認められたが、ここでCは共重合体1 kg当りのミリ当量としての酸ふつ化合物(-COF)の濃度であり、AFIは前記の酸ふつ化合物指数である。

TFE/PDD共重合体中のカルボン酸濃度の相対的尺度はFTIRによって得た。共重合体試料を前記と同様にして調製して、同じ酸度

により同様にして定室した。取得したスペクトルを吸光度モードでプロットした。内部厚さバンドとして1929 cm<sup>-1</sup>を用い、このバンドに対する吸光度を前記と同様にして測定した。約1830 cm<sup>-1</sup>と1800 cm<sup>-1</sup>の間に引いたベースラインを用いて、1810 ± 2 cm<sup>-1</sup>における吸光度からカルボン酸を定室した。1810 cm<sup>-1</sup>における吸光度の1929 cm<sup>-1</sup>における吸光度に対する比を“カルボン酸指数”(CAI)として定室する:

$CAI = A_{1810} / A_{1929}$ 、ここで  $A_{1810}$  = 1810 cm<sup>-1</sup>における吸光度、 $A_{1929}$  = 1929 cm<sup>-1</sup>における吸光度。

### 組成物の製造

導電性含ふつ共重合体組成物は試験用パッチ混合機を用いて調製した。混合機はハーケのレオコード40マイクログロブセッター制御トルクレオメーターにより制御し且つ駆動したハーケブツヒエラー社製のレオミックス3000であった。この値量は密閉し混合室から成り、その中で一方の反対方向に回転するローターが異なるギヤ比で回転することによって強力な混合を提供する。混合機の駆動とローターの速度はレオコード内の調節によって制御し且つトルクと撹拌速度を撹拌速度によって監視する。使用したローターはローラ形のものであった。撹拌混合後に混合機から取出した生成物は比較的大きな塊状であり、それを成形のために適する小片に切断し、且つ場合によっては、それらの小片を皮形前に粉末状に粉砕した。

ここでは例示しないけれども、必要に応じて、導電性の含ふつ共重合体を、共同転するスクリーを有する2軸押出機によって調製することもできる。混合成分をまぜて押出機に供給し、そこで撹拌し、混合し且つ

母状に押出したのち、成形のためのペレット状に切断する。本発明の導電性組成物は、成分の緊密な混合物を与えるべき混合の水準が存在する限りは、一軸または二軸押出機によって調製することもできる。

### 成 形

混合機によって調製した組成物から、350℃に保つた、加熱20トンバセナハイドロリック社の油圧駆動プレスによる材料の圧縮成形によって板を製造した。プレスのピストン直径は4インチ(10.2 cm)であり、圧盤は8インチ(20.3 cm)平方である。15 × 15 cmの四角い穴をもつみぞすじを重合体の取替のために用いた。このみぞすじは公称1 mmの厚さであった。重合体を含有するみぞすじの両側に置いたアルミニウム箱が、重合体の取替を助け且つ圧盤からの板の取出しを容易にした。供給材料はレオミックスからの粉砕重合体又は細かい切断片のどちらかであった。厚さ約1 mmの板から幅約1.3 cm、長さ15 cmの固有抵抗測定用試料を切断した。

板の調製に対して用いた成形サイクルは一般に次のものであった:

1. 仕込み—55 g、350℃でプレス予熱、
2. プレス中のみぞすじ中の重合体—圧力なし—10分、
3. 低圧—2,000ポンド(907 kg)—4分、
4. 高圧—20,000ポンド(9072 kg)—6分、
5. 冷却—冷水。

注: これらの“圧力”は油圧シリンダーに対する力である。シリンダーのみぞすじの寸法にかんがみて、2000ポンド(907 kg)は重合体に対する57 psi(393 kPa)に相当する。

全比較例において、導電性組成物中で用いた共重合体は、10%の炭素原子当りに135未満の合計した-COOH及び-COF基を有していた。本発明の関連実施例の全部において、導電性組成物中で用いた共重合体は、-COOH及び-COF基の数が10%の炭素原子当りに7未満となるまでアミン処理してあった。

### 実施例1

水性分散液の形態にある、12.6重量%のHFPPを含有するテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン(TFE/HFPP)共重合体を、過硫酸アンモニウム開始剤とペルフルオロカブリン酸アンモニウム界面活性剤を用いる米国特許第4,380,618号の一般の手段に従って水性媒体中でTFEとHFPPを重合させることによって、取得した。共重合体は、ビーカー中に13 mm突き出ている、等間隔を置いた、四つの長方形のじやま板を備えた3.54のステンレス鋼ビーカー(直径152 mm)中で430 mlの脱イオン水で希釈した1320 mlの分散液(26%固体)の使用によって凝固させた。撹拌機の羽根は、時計回りに回転させるときに上方に遊動するように水平から35~40°のピッチで直径17 mmのハブ上に取替した厚さ34 × 17 × 3.2 mmの4枚の刃を有していた。羽根の直径は8 mmであった。内容物を500 rpmで撹拌し、次いで10 mlの70重量%の硝酸を加えて、濃厚なゲルを生じさせた。3分後に撹拌速度を1500 rpmに上げて、180 mlのCF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHを加えてゲルを破砕して重合体を粒状化した。10分後に撹拌を停止した。水相を脱出し、1000 mlの脱イオン水を重合体/有機相に加え、重合体を500 rpmで5分間撹拌した。再び水相を脱出し、重合体を150℃の空気オーブン中で乾燥した。これは約1500ミタ

ロノートルの平均粘度と372℃において $9.7 \times 10^{-4}$  ポアズの溶解粘度を有するビード状の重合体を得た。

A) 上記の重合体の25gの試料を垂直管状反応器中に入れて、あらかじめ50mlの28%水酸化アンモニウム溶液中に吹き込んでおいた、100cc/分の予熱した窒素の上昇流によって165~175℃で90分加熱した。その後純窒素を用いて加熱を30分続けた。

B) 上記のビード状重合体の別の25gの試料を、50mlの水中の5mlのジエチルアミンの溶液中に窒素を吹き込む以外は同様にして、処理した。窒素流、温度及び時間は上記A)に対するものと同一であった。

C) この同一ビード状重合体の第三の試料を、約360℃の乾燥空気中30分さらすことによって、不安定基を除いた(米国特許第3,085,083号中で開示する安定化方法)。

このように処理した重合体及び未処理のビード状重合体の一つの、それぞれの薄いフィルム(250±5マイクロメートル)を、350℃で圧縮成形して、末端基を測定するためにIRで測定した。その結果は下表のとおりであった：

第3表

重合体	-COOH	-COF	-CONH <sub>2</sub>
未処理	約 100	0	0
A-アンモニア	約 10	0	約 90
B-ジエチルアミン	< 5	0	0
C-酸/熱	約 5	約 10	0

吸引して減圧とした。次いで10mlの指定のアミン(下表参照)をびん中に注入したのち、びんを200℃の空気オーブン中に2時間入れた。びんを取り出して、冷却したのち開いた。250±5マイクロメートル(0.25mm)のフィルムを各試料から調製して、IR測定を行ない次の結果を得た。

第4表

試料	使用アミン	pKa	反応性基測定値	
			-COOH	アミド
1	ジエチルアミン	10.49	< 5	0
2	トリエチルアミン	11.01	< 5	0
3	ピペリジン	11.12	< 5	0
4	ピリジン	5.25	40	0
5	n-ブチルアミン	10.77	20	40
6	n-ヘキシルアミン	10.56	40	15
7	ドデシルジメチルアミン	>10	< 5	0
8	アニリン	4.63	100	40
9	ベンジルジメチルアミン	>10	< 5	0
10	未処理フィルム	-	150	0

実施例4

A) 実施例1のものと合わせて類似するテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体を、分散液のゲル化のために10mlの硝酸を使用して、実施例1の方法によってペレット状とした。

B) 分散液のゲル化のために10mlのジエチルアミンを用いた以外は

実施例2

A) 実施例1の未処理のビード状重合体から成る0.25mmのフィルムを、よた付きの8オンスのガラスびん中の28%の水酸化アンモニウム上に、室温で3日間つけた。IR測定はカルボン酸基(1775及び1810cm<sup>-1</sup>における吸収)がほとんど完全にアンモニウム塩(1685cm<sup>-1</sup>における吸収)に転化していることを示した。次いで、このフィルムを150℃の空気中で2時間加熱した。この重合体のIR測定は水酸化アンモニウムによる処理以前の当初の重合体のものとほとんど同一であった。

B) 未処理の実施例1の重合体の第二の0.25mmのフィルムを、置換しているジエチルアミン含有フラスコの窒素空間中に3日間つけた。生じた重合体フィルムのIR測定は、全部ではないが大部分のカルボン酸基がアミン塩(1690cm<sup>-1</sup>における強い吸収と1770及び1810cm<sup>-1</sup>における弱い吸収)に転化していることを示した。次いでこのフィルムを200℃で1時間加熱した。かくして得たフィルムのIR測定はアミン塩基が脱カルボキシル化して、1770と1810cm<sup>-1</sup>における弱い吸収を残すのみであることを示した。

実施例3

9個の30ml血清びんのそれぞれの中に実施例1のものと類似の30gのテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(12.0重量%のHFP、372℃において $3.7 \times 10^{-4}$  ポアズの溶解粘度及び約1200マイクロメートルのビーズ寸法を有する)を入れた。各びんにテフロンライニングした血清性を置いて、アルミニウム血清キヤップに対してクランプを用いて固定した。皮下注射針を通じて各びんを

同じ手順を繰返した。

各重合体から0.25mmのフィルムを製造してIRによって反応性基を測定した。

第5表

重合体	ゲル化剤	反応性基測定値	
		-COOH	その他
A	硝酸	120	なし
B	ジエチルアミン	5未満	なし

実施例5

2gのパール反応器(厚い壁をもつステンレス鋼反応器)中に455gのPTF/PPE共重合体(約3重量%のPPE; 372℃における $3.5 \times 10^{-4}$  ポアズの溶解粘度)、200ccの脱イオン水及び5ccのジエチルアミンを入れた。反応器を10分間真空吸引したのち窒素により再び常圧にもどした。次いで反応器を250℃(反応器圧力3.8kPa)に加熱し、その温度で4時間保った。室温まで徐々に冷却したのち重合体を回収して、水中で1回、次いでアセトンと水の50/50混合物中で1回洗浄(1gの洗浄液中で5分間スラリー化した)したのち、単離し、最後に100℃の真空オーブン中で乾燥した。処理及び未処理共重合体の両者から薄い(約0.25mm)フィルムを調製して、FTIRにより反応性基を測定した。その結果を下表に示す。



第6表

試 料	反応性基(1.0%の炭素当り)		
	-COOH	-COF	-CF <sub>2</sub> H
未処理	84	62	50
処 理	0	0	160

実施例6

99gの二重円錐混合機中に25kgのTFE/PPVE共重合体(約3重量%のPPVE; 372℃において $1.9 \times 10^4$ ポアズの熔融粘度)、100ccの脱イオン水及び25ccにジエチルアミンを入れた。混合機を閉じ、3.5rpmで30分間回転させた。次いで、各吸引後に真空を用いて常圧にもどしながら、水銀柱25cmの減圧まで2回吸引した。次いで混合機と内容物を、3.5rpmで回転させながら、必要に応じて約35kPaの圧力を保つための排気と共に、200℃に加熱した(外部電気ヒーター)。200℃で4時間のうちに混合機を200℃の真空で1時間バージし、次いで30℃に冷却した。重合体を取り出して、未処理の試料と共に、薄いフィルムを調製して、FTIRによる反応性基の定量を行なった。その結果を下表に示す。

第7表

試 料	反応性基(1.0%の炭素当り)		
	-COOH	-COF	-CF <sub>2</sub> H
未処理	67	69	52
処 理	0	6	248

濃厚化した。30分後に、2200mlのCF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>Cl(CF<sub>2</sub>Cl 1:3)を徐々に凝縮器中に注入した。ゲルは直ちに共重合体と水相に分離した。攪拌機を停止したのち、沈降が生じ、水を抜き取り、共重合体/有機相を、250rpmで攪拌しながら、22.7kgずつの新しい水で10分間にわたり2回洗浄した。第二の洗浄水の除去後に、34kgの新しい脱イオン水を加え、凝縮器の内容物を徐々に55℃まで加熱してCF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>を留去した。CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>の放出が止んだとき、凝縮器の底から共重合体と水を取り出して移した。回収した共重合体を120℃の真空オーブン中で乾燥した。この共重合体は247℃のT<sub>g</sub>を有していた。乾燥した生成物は1.76%の固有粘度を有し且つ4.4ミリ当量/kgの酸不溶物含量を有していた。

乾燥した重合体の一部を吸引し、真空でバージした皿に入れて160℃に加熱した。次いで共重合体上に25/75容量/容量のふつ果/真空ガス混合物を、160℃の温度を保ちながら、6時間通じた。次いで皿を真空でバージしたのち冷却し、共重合体粒子を皿から取出した。ふつ果処理した樹脂は1.33のインヘレント粘度を有していた。次いで粒子を20~25℃で貯蔵したのち、300℃において約0.25mmの厚さのフィルムに圧縮成形した。これらのフィルムは共重合体1kg当りに12.3ミリ当量の酸不溶物含量を示し且つまたカルボン酸基に基づき $181.3 \text{ cm}^{-1}$ の多少の吸収をも有していた。

これらのフィルムの一つを、500mlの脱イオン水を2mlのジエチルアミンと共に、パール反応器(実施例5参照)中に入れた。反応器を220℃に4時間加熱したのち、室温まで冷却した。フィルムを回収し、50/50アセトン/水混合物によって洗浄し、100℃の真空オーブ

実施例7

かい形の攪拌機を備えた36lの水平重合反応器中に21.8kgの脱イオン水を入れて60℃に加熱した。重合反応器を吸引し且つTFEを用いて僅かな減圧に加压した。吸引とTFEの添加を2回繰返したのち、重合反応器の吸引をもう一度行なつた。吸引した重合反応器に25gの亜硫酸アンモニウム及び1000mlの脱イオン水中に溶解した80gの旭ガラス“サーフロン”S111Sフルオロ界面活性剤(これは実質的にペルフルオロノナン酸アンモニウムである)を加えた。

60rpmの攪拌機を用いて、重合反応器中に825gの液体PDDを圧入して、55kPaの圧力とした。次いで131kPaの圧力となるまでTFEを加えた。両単量体の添加後に、100mlの過硫酸アンモニウム(APS)の粉粒(70g/l)を急速に加え、次いでその添加を全体で28.6gとならまで2ml/分の速度で継続した。41分後に、34kPaの圧力の低下が生じ、重合が開始したことを示した。この時点から、PDD単量体を1750g/時間の均一な連続速度で、またTFEを100g/時間の速度で、初期圧力低下後に全体で5600gのPDDを加え終るまで添加したのち、両単量体の添加を中止した。さらに20kPaの圧力低下が生じたのちに、過硫酸アンモニウムの添加を中止し、重合反応器を排気し、内容物を回収した。

4.5kgの脱イオン水と共に、15.3%の共重合体固体を含有する冷却した生成物分散液の26.1kgの部分で、23cm(先端から先端まで)の角度45°の4枚羽タービン攪拌機を備えた106lのスチーム外とう付きのステンレス鋼製容器に移した。攪拌機を350rpmで回転させ、57gのジエチルアミンを加えた。分散液は徐々にゲル化するまで

ン中で2時間乾燥した。このフィルムをFTIRによつて反応性基について分析し、次の結果を得た。

第8表

試 料	反応性基(ミリ当量/kg)	
	-COF	-COOH
未処理	12.3	6
処 理	0	0

実施例8

共重合体A、ジエチルアミン処理したTFE/PPVE(3重量%のPPVE、MFN=15.2)ペレットの368.6gの仕込みの中の約250gを、ハーケ混合機(前記)中で、350℃に設定した制御温度と15rpmのローター速度を用いて熔融した。重合体が熔融したときに、11.4gの導電性カーボンブラック(DJ-600KETJENブラック)を混合ボールに加え、プランジャーを下げたカーボンを熔融物中に押込んだ。カーボンが熔融物中によく分散したように見たのちに、残りの重合体を加えた。熔融温度が335℃に達するまでローター速度を15rpmとした。次いでローター速度を5分間で60rpmに上げると、その時点で温度が346℃に上った。ローターを停止して、混合機から混合物を取り出した。

比較例8A

アミンで処理しないTFE/PPVE共重合体Aの368.6gの仕込みの中の約250gを、350℃に設定した温度制御と15rpmのロー

ター速度をもつ混合機中で熔融した。重合体が熔融したときに、混合ボールに11.4gの導電性カーボンブラック(DJ-600KETJENブラック)を加え、プランジヤーを下げてカーボンを熔融物中に押込んだ。カーボンが熔融物中によく分散したように見えたのちに、残りの重合体を加えた。熔融温度が333℃に達するまでローター速度を15rpmとした。次いでローター速度を5分間で60rpmに上げると、その時点で温度は354℃となった。ローターを停止し、混合物を混合機から取出した。

#### 実施例9

ジエチルアミン処理したTFE/PPVE共重合体B(3重量%のPPVE、MFN=12.8)の353.4g中の約250gを、350℃に設定した制御温度と15rpmのローター速度をもつ混合機中で熔融した。重合体が熔融したときに、混合ボールに26.6gの導電性カーボンブラック("バルカン"XC-72)を加え、プランジヤーを下げてカーボンを熔融物中に押入れた。カーボンが熔融物中によく分散したと思われたのちに、重合体の残りを加えた。熔融温度が335℃に上るまでローター速度を15rpmとした。次いで5分間でローター速度を60rpmに上げると、その時点で温度は348℃となった。ローターを停止して混合物を混合機から取り出した。

#### 比較例9B

未処理のTFE/PPVE共重合体Bの353.4gの仕込み中の約250gを、350℃に設定した制御温度と15rpmのローター速度をもつ混合機中で熔融した。重合体が熔融したときに、26.6gの導電性カーボンブラック("バルカン"XC-72)を混合ボールに加え、

した。次いでローター速度を5分間で60rpmに上げると、その時点で温度は352℃となった。ローターを停止して混合物を混合機から取出した。

#### 実施例11

ジエチルアミン処理したTFE/PPVE共重合体C(3重量%のPPVE、MFN=28.4)ペレットの342gの仕込み中の約250gを、350℃に設定した制御温度と15rpmのローター速度をもつ混合機中で熔融した。重合体が熔融したときに、38gの導電性ブラック("バルカン"XC-72)を混合ボールに加え、プランジヤーを下げてカーボンを熔融物中に押入れた。カーボンが熔融物中によく分散したように見えたのちに、重合体の残りを加えた。熔融温度が330℃に達するまでローター速度を15rpmとした。次いで5分間でローター速度を60rpmに上げると、その時点で温度は344℃となった。ローターを停止して、混合物を混合機から取出した。

#### 比較例11D

未処理のTFE/PPVE共重合体Cの342gの仕込み中の約250gを、350℃に設定した制御温度と15rpmのローター速度をもつ混合機中で熔融した。重合体が熔融したときに、38gの導電性カーボンブラック("バルカン"XC-72)を混合ボールに加え、プランジヤーを下げてカーボンを熔融物中に押入れた。カーボンが熔融物中によく分散したように見えたときに、重合体の残りを加えた。熔融温度が338℃に達するまでローター速度を15rpmとした。次いでローター速度を5分間で60rpmに上げると、その時点で温度は358℃となった。ローターを停止して混合物を混合機から取出した。

プランジヤー下げてカーボンを熔融物中に押込んだ。カーボンが熔融物中によく分散したように見えたのちに、残りの重合体を加えた。熔融温度が336℃に達するまでローター速度を15rpmとした。次いで5分間でローター速度を60rpmに上げると、その時点で温度は360℃となった。ローターを停止して混合物を混合機から取出した。

#### 実施例10

ジエチルアミン処理したTFE/PPVE共重合体C(3重量%のPPVE、MFN=28.4)ペレットの368.6gの仕込み中の約250gを、350℃に設定した制御温度と15rpmのローター速度をもつ混合機中で熔融した。重合体が熔融したときに、11.4gの導電性カーボンブラック(DJ-600KETJENブラック)を混合ボールに加え、プランジヤーを下げてカーボンを熔融物中に押入れた。カーボンが熔融物中によく分散したように見えたのちに、重合体の残りを加えた。熔融温度が334℃に達するまでローター速度を15rpmとした。次いでローター速度を5分間で60rpmまで上げると、その時点で温度は341℃となった。ローターを停止して混合物を混合機から取出した。

#### 比較例10C

未処理のTFE/PPVE共重合体Cの368.6gの仕込み中の約250gを、350℃に設定した制御温度と15rpmのローター速度をもつ混合機中で熔融した。重合体が熔融したときに、11.4gの導電性カーボンブラック(DJ-600KETJENブラック)を混合ボールに加え、プランジヤーを下げてカーボンを熔融物中に押入れた。カーボンが熔融物中によく分散したように見えたのちに、重合体の残りを加えた。熔融温度が335℃に達するまでローター速度を15rpmと

#### 第9表

導電性組成物中で用いた共重合体

	-COF	-COOH
共重合体A		
未処理	62	84
処理	0	0
共重合体B		
未処理	120	38
処理	0	0
共重合体C		
未処理	68	70
処理	6	0

#### 第10表

アミン処理共重合体及び対照物の固有抵抗とメルトフロー値

実施例	カーボンブラック* %	固有抵抗 (ohm-cm)	メルトフロー値 (g/10分)
比較例8A	DJ-600	3	58.0
実施例8	DJ-600	3	7.0
比較例9B	XC-72	7	>10*
実施例9	XC-72	7	28.0
比較例10C	DJ-600	3	24.0
実施例10	DJ-600	3	8.8
比較例11D	XC-72	10	>10*
実施例11	XC-72	10	7.7

\* DJ-600はアクトゾからのKETJENブラック

XC-72はキャボットからのバルカン

## 国際調査報告

International Application No. **PCT/US89/02203**

According to International Patent Classification (IPC) or to any National Classification and IPR: **INT. CL.4**

**COB F 8/32**

**COB K 1/200, 3/04**

**5. FIELDS SEARCHED**

Classification System	Classification Symbol
U.S.	524/544, 545, 546 525/324, 2, 379

Designations Requested Other than International Designation:  
to the extent that such Designations are Requested in the Fields Searched

**II. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevance to Claim No. 5
A	US, A, 4,743,658, PUBLISHED 10 MAY 1988, IMBALANO ET AL.	1-20
A	US, A, 4,742,122 PUBLISHED 03 MAY 1988, BUCKMASTER ET AL.	1-20
A	US, A, 4,675,380, PUBLISHED 23 JUNE 1987, BUCKMASTER ET AL.	1-20
A	US, A, 4,599,386, PUBLISHED 08 JULY 1986, CARLSON ET AL.	1-20
A	US, A, 4,434,273, PUBLISHED 28 FEBRUARY 1984, OSCHOLD	1-20
A	US, A, 3,674,758, PUBLISHED 04 JULY 1972, CARLSON	

**\* Special Categories of cited documents:**

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "X" document which may throw doubts on priority claimed or which is cited in support of the examination of a claim
- "Y" document which may throw doubts on priority claimed or which is cited in support of the examination of a claim
- "O" document referred to in oral proceedings, oral examination or other means
- "W" document mentioned prior to the international filing date but later than the priority date specified
- "T" document mentioned after the international filing date or during oral proceedings or in support of the examination of a claim
- "E" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or obvious in connection to the prior art
- "F" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or obvious in connection to the prior art
- "G" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or obvious in connection to the prior art
- "H" document mentioned prior to the international filing date but later than the priority date specified
- "I" document mentioned after the international filing date but later than the priority date specified

**III. CERTIFICATION**

Date of the Actual Completion of the International Search: **29 AUGUST 1989**

Signature of a Searching Officer: **Bernard Lipman**

Signature of an Examining Officer: **Bernard Lipman**

13A/US

International Application No. **PCT/US89/02203**

**PER THE INFORMATION CONTAINED FROM THIS SEARCH REPORT**

**1. OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE**

The international search report has not been made available in respect of certain claims (see article 11(2) of the Treaty) because:

- ☐ Claim numbers: , because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
- ☐ Claim numbers: , because they relate to items of the international publication that do not comply with the prescribed provisions to be searched in order that no meaningful international search can be carried out.
- ☐ Claim numbers: , because they are otherwise claims not drafted in accordance with the second and third paragraphs of Article 8(4).

**2. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING**

The Unity of Invention is lacking because the international application contains:

- I. Claims 1-15 drawn to a process classified in class 525.
- II. Claims 16-20 drawn to a composition classified in class 524.

☒ As an intended international search has been carried out by the Applicant, this international search report contains all patentable claims of the international application.

☐ As an issue of the required additional search has been raised, and by the Applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which a search has been carried out.

☐ No required additional search has been raised by the Applicant. Consequently, this international search report is restricted to the claims that are contained in the claims of the international application.

☐ As all patentable claims could be searched without effecting an additional fee, the International Searching Authority did not make payment of any additional fee.

☐ The international search has been accompanied by Applicant's protest.

☐ The protest will constitute the grounds of additional search fees.